

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

07.08.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日
Date of Application:

2002年 8月13日

REC'D 29 AUG 2003

WIPO PCT

出 願 番 号
Application Number:

特願2002-235312

[ST.10/C]:

[JP2002-235312]

出 願 人
Applicant(s):

昭和電工株式会社

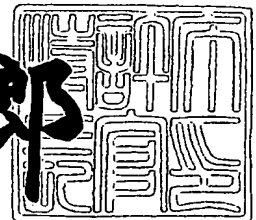
PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

BEST AVAILABLE COPY

2003年 6月20日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特2003-3048580

【書類名】 特許願

【整理番号】 11H140264

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C22C 38/00

【発明者】

 【住所又は居所】 埼玉県秩父市大字下影森 1 5 0 5 番地 昭和電工株式会社
 社 レアアース事業部生産・技術統括部内

 【氏名】 中島 健一郎

【特許出願人】

 【識別番号】 000002004

 【住所又は居所】 東京都港区芝大門 1 - 1 3 - 9

 【氏名又は名称】 昭和電工株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100118740

 【住所又は居所】 東京都港区芝大門 1 - 1 3 - 9

 【氏名又は名称】 柿沼 伸司

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 010227

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 図面 1

 【物件名】 要約書 1

 【包括委任状番号】 0102656

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 フィルドスクッテルダイト系合金、その製造方法および熱電変換素子

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 希土類金属 R（但し、R は L a、C e、P r、N d、S m、E u、Y b のうちの少なくとも 1 種）、遷移金属 T（但し、T は F e、C o、N i、O s、R u、P d、P t、A g のうちの少なくとも 1 種）、金属アンチモン（S b）からなる合金原料を溶解し、その溶湯をストリップキャスト法により急冷凝固することを特徴とするフィルドスクッテルダイト系合金の製造方法。

【請求項 2】 合金原料を 8 0 0℃～1 8 0 0℃の温度で溶解し、その溶湯を急冷凝固する際の冷却速度を、溶解した溶湯の温度から 8 0 0℃までの範囲で、 $10^2 \sim 10^4$ ℃/秒とすることを特徴とする請求項 1 に記載のフィルドスクッテルダイト系合金の製造方法。

【請求項 3】 原料の溶解を、大気圧（0. 1 M P a）より大きく 0. 2 M P a 以下の圧力の不活性ガス雰囲気中で行うことを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のフィルドスクッテルダイト系合金の製造方法。

【請求項 4】 溶湯が凝固した合金からなる薄片の厚さが、0. 1 m m～2. 0 m mであることを特徴とする請求項 1 ないし 3 に記載のフィルドスクッテルダイト系合金の製造方法。

【請求項 5】 フィルドスクッテルダイト相の存在比率が 9 5 質量%以上であることを特徴とする請求項 1 ないし 4 に記載の製造方法で作製したフィルドスクッテルダイト系合金。

【請求項 6】 フィルドスクッテルダイト相が 9 5 体積%以上であり、フィルドスクッテルダイト相以外の相の最大直径が 1 0 μ m 以下であることを特徴とする請求項 5 に記載のフィルドスクッテルダイト系合金。

【請求項 7】 酸素、窒素および炭素の含有量の総計が 0. 2 質量%以下であることを特徴とする請求項 5 または 6 に記載のフィルドスクッテルダイト系合金。

【請求項 8】 請求項 5 ないし 7 に記載のフィルドスクッテルダイト系合金から作製した熱電変換素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ゼーベック効果により熱を電気に直接変換する熱電変換素子に用いられるフィルドスクッテルダイト系合金とその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

フィルドスクッテルダイト (Filled Skutterudite) 系合金からなる熱電変換材料は、従来の熱電変換材料のひとつである、スクッテルダイト型結晶構造を有する CoSb_3 等の金属間化合物と比較して、熱伝導度が低いことから、特に高温域での熱電変換材料として有望である。

【0003】

フィルドスクッテルダイト系合金は、一般式が $\text{RT}_4\text{Pn}_{12}$ (但し、Rは希土類金属、Tは遷移金属、PnはP、As、Sbなどの元素) で表される金属間化合物であり、一般式 TPn_3 (但し、Tは遷移金属、PnはP、As、Sbなどの元素) で示されるスクッテルダイト型構造の結晶に存在する空孔の一部に、希土類金属 (R) などの質量の大きい原子を充填したものである。スクッテルダイト型構造の結晶の空孔に希土類金属原子を充填することによって、Pnとの弱い結合によって希土類金属原子が振動するため、これがフォノンの散乱中心となり、フィルドスクッテルダイト系合金からなる熱電変換材料は熱伝導率が低くなると説明されている。

【0004】

また、フィルドスクッテルダイト系合金は、RまたはTを適切に選択することで、p型およびn型双方を作り分けることができると考えられている。そのためp型およびn型を制御する目的で、FeからなるT成分の一部をCoやNiなどで置換される試みがなされている。

【0005】

上記のようにして作製したブロック状のp型およびn型のフィルドスクッテルダイト系合金を、直接にあるいは金属導体を介して間接に接合させ、p-n接合を

形成することにより、熱電変換素子を作製することが出来る。あるいはp型およびn型のフィロスクッテルダイト系合金からなる熱電変換材料を、馬蹄形状に接触させてp-n接合を作製し、熱電変換素子のモジュールを作製することができる。さらにp-n接合を有する複数の熱電変換素子をつなぎ合わせて、熱交換器を接合したものが熱電変換システムであり、温度差から電気を取り出すことができる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

従来、フィロスクッテルダイト系合金を用いて熱電変換素子を作製するためには、希土類金属、遷移金属、およびP、As、Sb等の高純度の粉末原料を目的とするフィロスクッテルダイト合金の組成になるように秤量して混合し、一旦800℃以下の温度で仮焼し、再び粉砕した後ホットプレスあるいはプラズマ放電焼結によって800℃まで加熱して焼結体を作製し、これを切断して素子としていた。

【0007】

しかし上記の方法では、粉末原料の状態によりフィロスクッテルダイト系合金の結晶粒径が大きく左右されることになる。また焼結条件を厳密に制御しないと結晶粒径が粗大化して、熱電変換素子の性能が低下する問題があった。

【0008】

そこで上記の問題を防止する目的で、フィロスクッテルダイト系熱電変換材料のひとつであるSb含有スクッテルダイト系熱電材料について、その焼結体をスクッテルダイト構造の微細化された結晶粒から構成し、かつ該結晶粒の粒界に金属酸化物を分散させる技術が提案されている（特開2000-252526号公報）。

【0009】

上記の方法は、スクッテルダイト構造の結晶粒の平均結晶粒径を20μm以下にすることが可能であるとされている。しかしこの方法は、結晶粒界に金属酸化物が介在するため、電気伝導度が低下する問題がある。

【0010】

また、フィルドスクッテルダイト系合金からなる熱電変換材料を製造する別の方法として、液体急冷法により作製したリボンを熱処理する方法がある（特開 2 0 0 2 - 2 6 4 0 0 号公報）。一般的に液体急冷法は、石英で作製した管の先端に 1 mm 程度の穴を開けたノズルから、高速で回転するロールの上に溶湯を加圧しながら注ぐものである。

【0011】

しかしこの方法では、リボンが非晶質あるいは Sb_2Fe 、 Sb といった分解生成物を含んでいるために十分な純度のフィルドスクッテルダイト素子を得ることが難しく、873 K ~ 1073 K で 5 時間以上熱処理しないと実用できないという問題がある。

【0012】

さらに、上記のいずれの方法においても、大気など酸素が存在する雰囲気下で原料調整から焼結までの工程を行うと、希土類金属の酸化によりフィルドスクッテルダイト構造の結晶中の希土類金属原子が格子中から除去され、フィルドスクッテルダイト構造の一部が Sb_2Fe と Sb に分解される問題があった。

【0013】

本発明は、フィルドスクッテルダイト系合金をストリップキャスト法で製造することにより、従来のフィルドスクッテルダイト系熱電変換材料の製造方法の問題を解決したものである。すなわち本発明は、金属の粉碎および焼結の工程を行う必要なしに、そのまま熱電変換素子に使用することができるフィルドスクッテルダイト系合金の製造方法と、その方法で製造された熱電変換素子に好適な合金を提供する。

【0014】

【課題を解決するための手段】

本発明は、

(1) 希土類金属 R（但し、R は La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Yb のうちの少なくとも 1 種）、遷移金属 T（但し、T は Fe、Co、Ni、Os、Ru、Pd、Pt、Ag のうちの少なくとも 1 種）、金属アンチモン（Sb）からなる合金原料を溶解し、その溶湯をストリップキャスト法により急冷凝固するこ

とを特徴とするフィルドスクッテルダイト系合金の製造方法。

(2) 合金原料を 800～1800℃の温度で溶解し、その溶湯を急冷凝固する際の冷却速度を、溶解した溶湯の温度から 800℃までの範囲で、 $10^2 \sim 10^4$ ℃/秒とすることを特徴とする上記(1)に記載のフィルドスクッテルダイト系合金の製造方法。

(3) 原料の溶解を、大気圧(0.1MPa)より大きく0.2MPa以下の圧力の不活性ガス雰囲気中で行うことを特徴とする上記(1)または(2)に記載のフィルドスクッテルダイト系合金の製造方法。

(4) 溶湯が凝固した合金からなる薄片の厚さが、0.1mm～2.0mmであることを特徴とする上記(1)ないし(3)に記載のフィルドスクッテルダイト系合金の製造方法。

である。

【0015】

また本発明は、

(5) フィルドスクッテルダイト相の存在比率が95質量%以上であることを特徴とする上記(1)ないし(4)に記載の製造方法で作製したフィルドスクッテルダイト系合金。

(6) フィルドスクッテルダイト相が95体積%以上であり、フィルドスクッテルダイト相以外の相の最大直径が $10\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする上記(5)に記載のフィルドスクッテルダイト系合金。

(7) 酸素、窒素および炭素の含有量の総計が0.2質量%以下であることを特徴とする上記(5)または(6)に記載のフィルドスクッテルダイト系合金。

(8) 上記(5)ないし(7)に記載のフィルドスクッテルダイト系合金から作製した熱電変換素子。

である。

【0016】

【発明の実施の形態】

本発明に係るフィルドスクッテルダイト系合金は、一般式が $\text{RT}_4\text{Sb}_{12}$ (但し、RはLa、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Ybのうちの少なくとも1種、T

はFe、Co、Ni、Os、Ru、Pd、Pt、Agのうちの少なくとも1種)で表されるフィルドスクッテルダイト相が体積比で95%以上を占める合金である。なおSbは、その一部をAsまたはPで置換しても良い。

【0017】

本発明のフィルドスクッテルダイト系合金の原料として、希土類金属Rとしては希土類メタル(純度90質量%以上、残部はAl、Fe、Mo、W、C、O、Nなど不可避不純物)あるいはCe、Laからなるミッシュメタル(希土類金属成分90質量%以上、残部はAl、Fe、Mo、W、C、O、Nなど不可避不純物)などを用いることが出来る。また遷移金属Tとしては、純鉄(純度99質量%以上)あるいはCo、Niなどのメタル(純度99質量%以上)等を用いることが出来る。またSbとしては、金属アンチモン(純度95質量%以上、残部はPb、As、Fe、Cu、Bi、Ni、C、O、Nなど不可避不純物)を用いることが出来る。本発明のフィルドスクッテルダイト系合金の原料は、これらのR、Tおよび金属アンチモンの原料を、合金組成が RT_4Sb_{12} になるように秤量して調整する。本発明の合金を製造するため、原料のR、T、Sbの組成比は、それぞれ7.5~8.3質量%、12.1~12.3質量%、79.5~80.2質量%の範囲とするのが好ましい

【0018】

本発明では、ストリップキャスト法(SC法)により、フィルドスクッテルダイト系合金を製造する。合金の製造に用いるSC法の製造装置を図1に示す。図1で、1は坩堝、2はタンディッシュ、3は銅ロール、4は回収箱、5は溶湯、6は凝固した合金の薄片である。

【0019】

本発明のフィルドスクッテルダイト系合金の製造方法では、上記のようにして調整した合金原料を、Ar、Heなどの不活性ガス雰囲気中で、800~1800℃の温度で坩堝1内で溶解する。この際、雰囲気圧力を大気圧(0.1MPa)より大きく0.2MPa以下の範囲とすると、Sbの蒸発量を抑えることができるため好ましい。

【0020】

合金原料を溶解した溶湯 5 は、タンディッシュ 2 を経由して、図 1 の矢印方向に回転する水冷した銅ロール 3 上に注湯することによって急冷凝固させる。この際の冷却速度は、溶解した溶湯の温度から 800°C までの範囲で $10^2 \sim 10^4^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ とするのが、フィルドスクッテルダイト相で均一な合金組織を得るに好ましく、 $5 \times 10^2 \sim 3 \times 10^3^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ とするのがさらに好ましい。溶湯の冷却速度は、銅ロール 3 の周速度または銅ロール 3 への溶湯の注湯量を制御することにより、所望の値にコントロールすることが出来る。

【0021】

溶湯が凝固した合金は、銅ロール 3 から剥離して薄片 6 となって回収箱 4 に集積される。そして回収箱 4 中で室温まで冷却して取り出される。ここで回収箱 4 を断熱あるいは強制冷却することにより、凝固した後の合金薄片の冷却速度を制御することができる。このように凝固した後の合金薄片の冷却速度を制御することにより、合金中のフィルドスクッテルダイト相の均一性をさらに向上することが可能となる。

【0022】

本発明で SC 法により製造されるフィルドスクッテルダイト系合金の薄片の厚さは、 $0.1 \sim 2.0 \text{ mm}$ とするのが好ましい。合金片の厚さを $0.1 \sim 2.0 \text{ mm}$ とすることにより、機械的強度が十分で、熱電変換素子に用いる際に加工が容易なフィルドスクッテルダイト系合金を得ることができる。

【0023】

本発明で上記のようにして作製したフィルドスクッテルダイト系合金は、SC 法の製造装置から取出したままの状態で新たに熱処理をしなくても、粉末 X 線回折法により生成相を同定すると、フィルドスクッテルダイト相の最強ピークの強度比が 95% 以上となる。本発明のフィルドスクッテルダイト系合金の生成相を粉末 X 線回折法により同定した一例を図 2 に示す。

【0024】

図 2 は、SC 法の製造装置から取り出したままの合金を粉砕して測定した X 線回折測定の結果を示す図である。フィルドスクッテルダイト相の最高強度を示すピークの積分強度と Sb_2Fe 、 Sb といったそれ以外の相の最高強度を示すピーク

クの積分強度を算出し、フィルドスクッテルダイト相とこれらの総和との比を算出することでフィルドスクッテルダイト相の存在比率を知ることができる。例えば、図2に示したX線回折図ではフィルドスクッテルダイト相の存在比率は99質量%以上となる。

【0025】

また、本発明で上記のようにして作製したフィルドスクッテルダイト系合金は、フィルドスクッテルダイト相が体積比で95%以上を占め、フィルドスクッテルダイト相以外の相が体積比で5%以下である。ここでフィルドスクッテルダイト相以外の相とは、例えばSb₂Fe、Sb等の相である。また、本発明の合金内では、フィルドスクッテルダイト相以外の相の最大直径は10μm以下である。

【0026】

合金中のフィルドスクッテルダイト相およびフィルドスクッテルダイト相以外の相の体積比は、走査電子顕微鏡の反射電子像によりフィルドスクッテルダイト相と異なるコントラストの領域の面積比を算出し、これから算出することにより測定することができる。また反射電子像より、フィルドスクッテルダイト相以外の相の最大直径を知ることにも出来る。本発明のフィルドスクッテルダイト系合金の走査電子顕微鏡による反射電子像の一例を図3に示す。合金はほぼ均一にフィルドスクッテルダイト相であり、体積比は95体積%以上であり、フィルドスクッテルダイト相以外の相の最大直径は10μm以下であることが分かる。

【0027】

また、本発明のフィルドスクッテルダイト系合金は、不活性雰囲気中で溶解、鋳造するため、酸素、窒素および炭素の含有量の総計を0.2質量%以下とすることが出来る。

【0028】

熱電変換素子を作製する場合、本発明で得られたフィルドスクッテルダイト系合金は、p型材料として好適に用いることができる。またn型材料としては、既存のPb-Te系材料などのフィルドスクッテルダイト系合金以外の物質を用いることができる。これらのp型およびn型の熱電変換材料を、直接にあるいは金属導体を介して間接に接合させ、p-n接合を形成することにより、熱電変換素子

を作製することが出来る。また、熱電素子モジュールを作製する場合には、低温での特性が優れたBi-Te系材料やSe系化合物、高温での特性が優れたCo酸化物系化合物と組み合わせて使用することができる。

【0029】

【実施例】

以下、実施例により本発明を更に詳細に説明する。

(実施例1)

希土類金属としてLaメタルを用い、その他に電解鉄、Sbを $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$ の化学量論組成に相当するよう秤量し、 1400°C まで 0.1MPa のAr雰囲気中で溶解させた。その後、図1に示したストリップキャスト鑄造装置を用いて、横幅 85mm 、 150g/s の注湯量で、周速度 0.92m/s の水冷銅ロール上に溶湯を注湯し、厚さ 0.28mm の合金薄片を作製した。なお、このときの冷却速度は $1 \times 10^3^\circ\text{C/s}$ 程度と思われる。

【0030】

製造した合金薄片を粉砕して粉末X線回折測定を行ったところ、図2に示すように Sb_2Fe あるいはSbのピークはほとんど観測されず、この図からフィルドスクッテルダイト相の存在比率を算出すると98%以上が $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$ フィルドスクッテルダイト相であり、 Sb_2Fe は2%以下であった。

【0031】

さらにこの合金薄片を、 550°C で1時間、大気圧のArフロー中で熱処理すると、粉末X線回折測定ではほぼ100%が $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$ フィルドスクッテルダイト相となった。熱処理後の合金について反射電子像から微細構造および生成相について確認したところ、相の分離は全く見られず、合金のほぼ全体が均一なフィルドスクッテルダイト相であった。

【0032】

(実施例2)

希土類金属としてCeが53質量%、Laが47質量%のミッシュメタルを用いて、その他に電解鉄、Sb(99%)を $(\text{Ce}_x, \text{La}_{1-x})\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ の化学量論組成になるよう秤量し、 1400°C まで 0.1MPa のAr雰囲気中で溶解

した。その後、図1に示したストリップキャスト鑄造装置を用いて、横幅85 mm、150 g/sの注湯量で、周速度0.92 m/sの水冷銅ロール上に溶湯を注湯し、厚さ0.28 mmの合金薄片を作製した。

【0033】

この合金を粉砕して粉末X線回折測定を行ったところ、最強ピークの強度比で98%以上が $(\text{Ce}_x, \text{La}_{1-x})\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ フィルドスクッテルダイト相であり、 Sb_2Fe は2%以下であった。

【0034】

さらにこの合金の鑄造直後、回収箱の冷却速度を700℃から500℃まで2℃/secとなるように大気圧のAr雰囲気中で制御すると、粉末X線回折測定では99%以上が $(\text{Ce}_x, \text{La}_{1-x})\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ フィルドスクッテルダイト相となった。熱処理後の合金について反射電子像から微細構造および生成相について確認したところ、相の分離は全く見られず、合金全体がほぼ均一なフィルドスクッテルダイト相であった。

【0035】

(実施例3)

希土類金属としてLaメタルを用い、その他に電解鉄、Sbを $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$ の化学量論組成に相当するよう秤量し、1400℃まで0.2 MPaのAr雰囲気中で溶解させた。その後、図1に示したストリップキャスト鑄造装置を用いて、横幅85 mm、150 g/sの注湯量で、周速度0.92 m/sの水冷銅ロール上に溶湯を注湯し、厚さ0.28 mmの合金薄片を作製した。

【0036】

製造した合金薄片を粉砕して粉末X線回折測定を行ったところ、最強ピークの強度比で95%以上が $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$ フィルドスクッテルダイト相であり、 Sb_2Fe は5%以下であった。

【0037】

さらにこの合金薄片を、550℃で1時間、大気圧のArフロー中で熱処理すると、粉末X線回折測定では99%以上が $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$ フィルドスクッテルダイト相となった。熱処理後の合金について反射電子像から微細構造および生成相

について確認したところ、相の分離は全く見られず、合金全体がほぼ均一なフィルドスクッテルダイト相であった。

【0038】

(比較例1)

希土類金属としてLaメタルを用い、その他に電解鉄、Sbを $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$ の化学量論組成に相当するよう秤量し、 1400°C まで 10Pa の減圧雰囲気中で溶解させた。さらに減圧に保ったまま、実施例1と同様にして、横幅 85mm 、 150g/s の注湯量で周速度 0.92m/s の水冷銅ロール上に溶湯を注湯し、厚さ 0.28mm のストリップキャスト合金を作製した。

【0039】

この合金を粉砕して粉末X線回折測定を行ったところ、ほぼ全てが Sb_2Fe およびSbであった。さらに熱処理後の合金について反射電子像から微細構造および生成相について確認したところ、合金は複数の相から構成されていた。またこの合金の酸素濃度は 0.2 質量%を超えており、Sbの量も化学量論に足りなかった。すなわち、スクッテルダイト相から希土類が除去されたことと溶解中にSbが蒸発して化学量論からずれたためにフィルドスクッテルダイト相が得られなかったと推測された。

【0040】

(比較例2)

希土類金属としてLaメタルを用い、その他に電解鉄、Sbを $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$ の化学量論組成に相当するよう秤量し、 1400°C まで 0.1MPa のAr雰囲気注で溶解させた。その後 150g/s の注湯量で、幅 10mm 、厚さ 20mm の銅板からなるブックモールド上に溶湯を注湯し合金を作製した。

【0041】

この合金を粉砕して粉末X線回折測定を行ったところ、ほぼ全てが Sb_2Fe およびSbであった。さらにこの合金を 550°C 、1時間Ar大気圧フロー中で熱処理したところ、粉末X線回折測定では依然として Sb_2Fe がほとんどであり、フィルドスクッテルダイト相はほとんどみられなかった。また、熱処理後の合金について反射電子像から微細構造および生成相について確認したところ、合金

は複数の相から構成されていた。この合金の酸素濃度は0.1質量%以下で、Sb量はほぼ化学量論であったが、この合金を均一なフィルドスクッテルダイト相にするためには、非常に長時間の熱処理が必要と思われた。

【0042】

【発明の効果】

本発明によれば、ほぼ均一なフィルドスクッテルダイト系合金を、ストリップキャスト法を用いた鑄造法により大量に簡便に生産できる。また、本発明の製造方法により製造されたフィルドスクッテルダイト系合金は、粉碎および焼結の工程を省略してそのまま熱電変換素子に用いることができるために、熱電変換素子の生産コストが大幅に低減できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明で用いたストリップキャスト製造装置の模式図である。

【図2】本発明により得られた $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$ フィルドスクッテルダイト合金のX線回折図である。

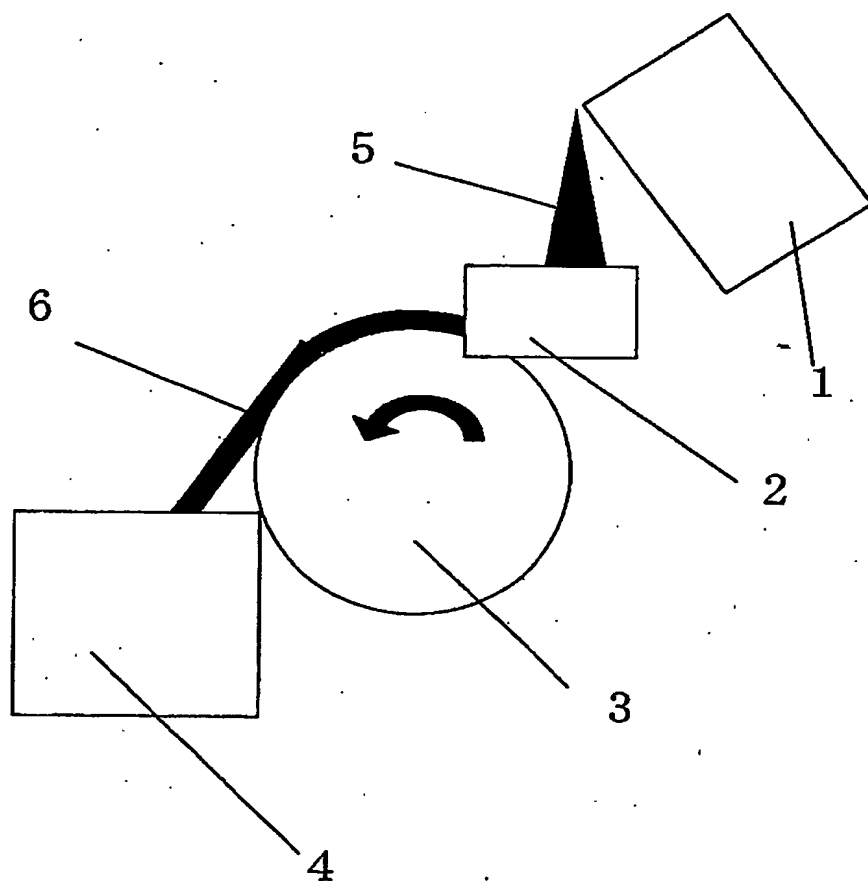
【図3】本発明により得られた $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$ フィルドスクッテルダイト合金の断面の反射電子像である。

【符号の説明】

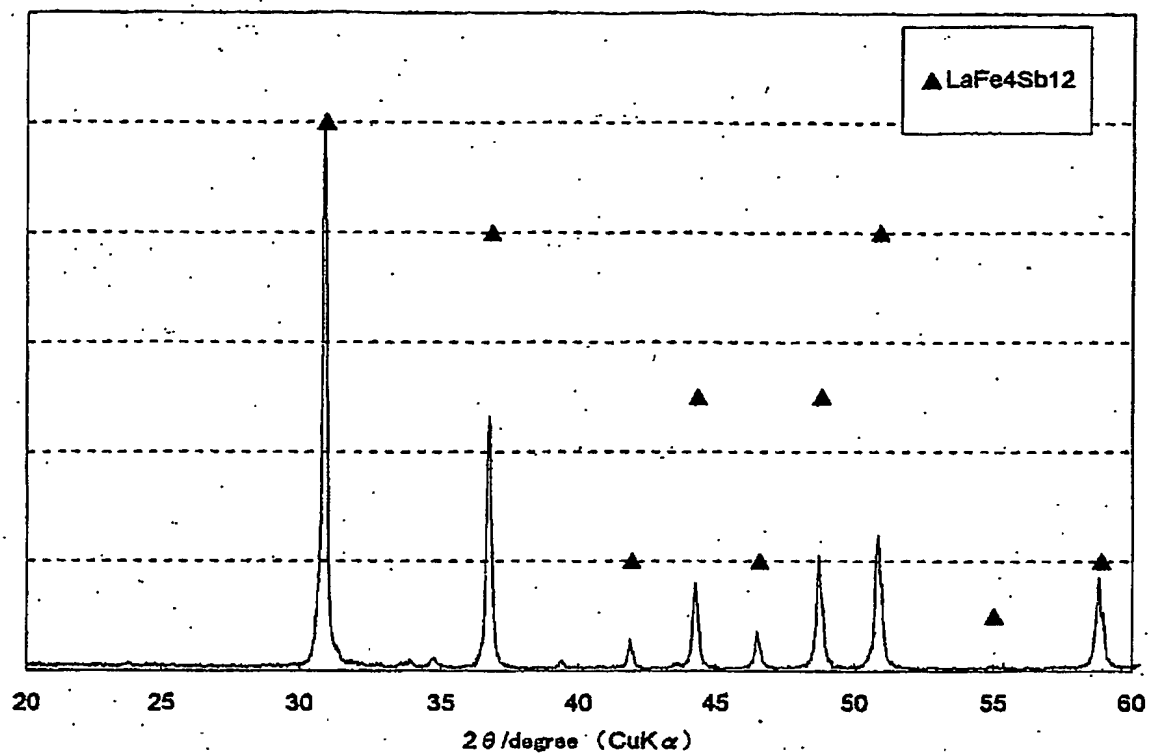
- 1 坩堝
- 2 タンディッシュ
- 3 銅ロール
- 4 回収箱
- 5 溶湯
- 6 合金薄片

【書類名】図面

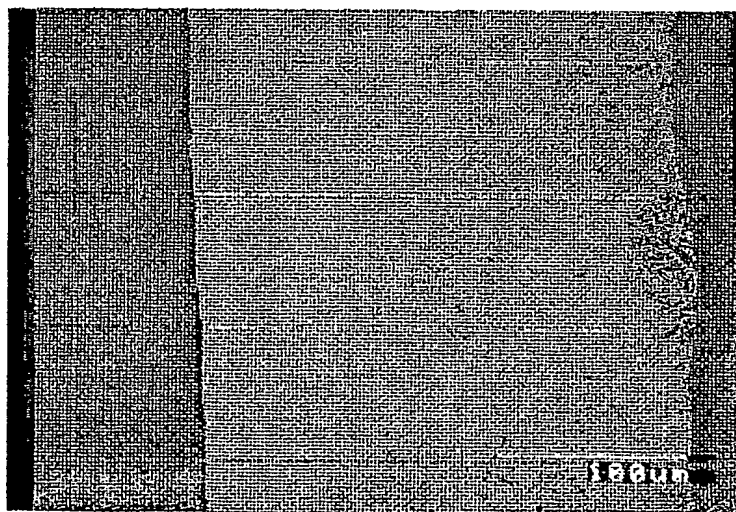
【図1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 金属の粉碎および焼結の工程を行う必要なしに、そのまま熱電変換素子に使用することができるフィルドスクッテルダイト系合金の製造方法と、その方法で製造された熱電変換素子に好適な合金を提供する。

【解決手段】 希土類金属R（但し、RはLa、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Ybのうちの少なくとも1種）、遷移金属T（但し、TはFe、Co、Ni、Os、Ru、Pd、Pt、Agのうちの少なくとも1種）、金属アンチモン（Sb）からなる合金原料を溶解し、その溶湯をストリップキャスト法により急冷凝固してフィルドスクッテルダイト系合金を製造する。

【選択図】 図1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2002-235312
受付番号	50201202591
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成14年 8月14日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成14年 8月13日

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002004]

1. 変更年月日 1990年 8月27日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都港区芝大門1丁目13番9号
氏 名 昭和電工株式会社

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☒ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images
problems checked, please do not report the
problems to the IFW Image Problem Mailbox**